

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-299138

(P 2000-299138A)

(43)公開日 平成12年10月24日(2000.10.24)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコ-ト' (参考)
H01M 14/00		H01M 14/00	P 5F051
H01L 31/04		H01L 31/04	Z 5H032

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全6頁)

(21)出願番号 特願平11-105473  
(22)出願日 平成11年4月13日(1999.4.13)

(71)出願人 000183646  
出光興産株式会社  
東京都千代田区丸の内3丁目1番1号  
(72)発明者 遠藤 博之  
千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地  
(72)発明者 柴田 雅敏  
千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地  
(72)発明者 蜂屋 聡  
千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地  
(72)発明者 荒金 崇士  
千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地  
(74)代理人 100081765  
弁理士 東平 正道

最終頁に続く

(54)【発明の名称】色素増感型太陽電池

(57)【要約】

【課題】 光電変換効率が高く性能の安定性の高い、製造の容易な色素増感型太陽電池の提供。

【解決手段】 光半導体電極と対向電極の間に電解質層の層厚を均一にするスペーサーを設置した色素増感型太陽電池。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 色素増感型光半導体電極と対向電極を電解質を挟んで配置された色素増感型太陽電池において、電解質層の厚さを均一に保つためのスペーサーを電解質層中に分散して設置することを特徴とする色素増感型太陽電池。

【請求項 2】 前記スペーサーの素材がシリカ、アルミナ、ガラスおよび樹脂から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 記載の色素増感型太陽電池。

【請求項 3】 前記スペーサーの形状が棒状または球状である請求項 1 または 2 記載の色素増感型太陽電池。

【請求項 4】 前記棒状または球状スペーサーの直径が  $1 \sim 1000 \mu\text{m}$  の範囲にある請求項 3 記載の色素増感型太陽電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は光エネルギーを電気エネルギーに変換する太陽電池、特に色素増感型太陽電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、地球温暖化に代表されるように地球環境問題が顕在化してきている。そのような中で温暖化の原因とされる  $\text{CO}_2$  ガスを排出しない、あるいは排出が少ない、いわゆるクリーンエネルギーに対するニーズが高まっている。クリーンエネルギーとして最も期待が高い太陽電池についてみると、現在、商品化されているものは主に結晶（単結晶型、多結晶型）シリコンの p-n 接合を利用したものである。この太陽電池に使用されるシリコンは非常に高純度である必要があり、不純物を取り除くための精製工程に多大なエネルギーと複雑な工程を要するため、製造にコストがかかることなどの問題があり、結果的に太陽電池システム全体としては非常に高価なものになっている。そのため、既存の商用電源からの電力に比べて太陽光発電システムでは発電コストが高くなり、広く普及するためには問題があった。また、アモルファスシリコンの太陽電池も実用化はされているが、耐久性の点などから電卓などには好適であるが電力源としては不向きとされている。

【0003】一方、シリコン系以外の太陽電池の開発も行われており、グレッツェルらは表面積を大きくした多孔質酸化チタン膜にルテニウム錯体系の有機色素を吸着させ、光電極とした色素増感型の太陽電池を考案し、変換効率もシリコン系太陽電池なみに大きくなることを示した（J. Am. Chem. Soc. 第 115 巻、6382～6390 頁、1993 年）。この色素増感型太陽電池では使用する材料が安価であること、簡単なプロセスで製造できることなどから低コストの太陽電池ができると期待されている。

【0004】このグレッツェル型と言われる太陽電池では表面積の非常に大きい多孔質膜の上に色素を吸着して

いるので発電に寄与する色素の量が多くなり、従来の色素増感型の太陽電池に比べて変換効率が向上すると考えられている（従来 1% 以下であったものが数% になったと報告されている。）。グレッツェル型太陽電池の構造は金属酸化物半導体の多孔質膜を一方の電極とし、対向電極との間に電解質溶液が充填されている。太陽電池の周囲は前記電解質溶液が漏れないようにシール材でシールされている。しかしながら、この太陽電池は色素を吸着させた酸化チタン膜と対向電極の間に電解質溶液を封入した湿式太陽電池であるため、液漏れなどの点で長期安定性に問題がある。特に外部からの衝撃や自己の熱膨張・収縮による変形などによってシール部分が破壊する場合があり問題である。また、製造する場合も電解質溶液層の厚みが薄いため、対向電極と多孔質膜の接触を起こす場合があり、製造歩留まりが低くなるなど工業的な製法としては問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は安定した性能で工業的な製造に適した色素増感型太陽電池の提供を目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は鋭意研究の結果、色素増感型光半導体電極と対向電極を電解質を挟んで配置された色素増感型太陽電池において、電解質層の厚さを均一に保つためのスペーサーを設置することにより安定した性能の色素増感型太陽電池を容易に提供できることを見出し本発明を完成したものである。

【0007】すなわち、本発明の要旨は以下の通りである。

(1) 色素増感型光半導体電極と対向電極を電解質を挟んで配置された色素増感型太陽電池において、電解質層の厚さを均一に保つためのスペーサーを電解質層中に分散して設置することを特徴とする色素増感型太陽電池。

(2) 前記スペーサーの素材がシリカ、アルミナ、ガラスおよび樹脂から選ばれる少なくとも 1 種である

(1) 記載の色素増感型太陽電池。

(3) 前記スペーサーの形状が棒状または球状である

(1) または (2) 記載の色素増感型太陽電池。

(4) 前記棒状または球状スペーサーの直径が  $1 \sim 1000 \mu\text{m}$  の範囲にある (3) 記載の色素増感型太陽電池。

【0008】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の実施の形態を説明する。まず、典型的な色素増感型太陽電池（グレッツェル型太陽電池）について簡単に説明する。〔図 1〕はグレッツェルらが考案した色素増感型太陽電池の構成の一例を示すものである。光電極の部分は透明電極付きガラス基板上に金属酸化物半導体（酸化チタン）の多孔質膜（半導体電極）を形成させ、四塩化チタン水溶液等で

酸化チタン多孔質膜を処理し、その表面に増感色素を吸着させたものである。これを一方の電極とし、対向電極との間に電解質溶液を置く。太陽電池の周囲は前記電解質溶液が漏れないようにシール材でシールしたものが典型的なグレッツェル型太陽電池である。

【0009】つぎに、本発明の色素増感型太陽電池について説明する。本発明の色素増感型太陽電池は上記グレッツェル型太陽電池を改良したものであり、その特徴は、電解質層中に分散して設置する小球状などのスペーサーによりその層厚を制御することで、太陽電池としての性能の向上、性能の安定性の向上、強度の向上などを図るものである（図2参照）。以上が本発明の色素増感型太陽電池の概略であるが、電解質層中に設置するスペーサー以外の部分の構成および製造方法は従来のグレッツェル型太陽電池と同じでよく、通常の構成および製造方法をとれば本発明の色素増感型太陽電池となる。以下にそれらを含めて本発明の色素増感型太陽電池の構成、材料、製造方法等について詳細に説明する。

【0010】〔透明基板（通称ガラス基板）〕シリコン太陽電池、液晶パネル等に用いられる透明基板を用いればよい。具体的には透明なガラス基板、ガラス基板表面を適当に荒らすなどして光の反射を防止したもの、すりガラス状の半透明のガラス基板など光を透過するものが透明基板材料として挙げられる。なお、光を透過するのであれば材質はガラスでなくてもよく、透明プラスチック板、透明プラスチック膜、無機物透明結晶体などでもよい。

【0011】〔透明電極〕シリコン太陽電池、液晶パネル等に用いられる透明電極を用いればよい。たとえば、透明基板上に付着させた酸化すず、インジウム・すず酸化物（ITO）などの金属酸化物が好適な透明電極となる。また、メッシュ状、ストライプ状など光が透過できる構造にした金属電極を前記ガラス基板上に設けたものでもよい。

【0012】〔半導体電極〕金属酸化物半導体、たとえばチタン、ニオブ、亜鉛、すず、インジウム、ジルコニウム、イットリウム、ランタン、タンタルなどの酸化物や $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{CaTiO}_3$ などのペロブスカイト系酸化物の半導体が好適に使用される。前記半導体を薄膜状にしたものが好適である。特に酸化チタン膜が好ましい半導体電極となる。

【0013】〔半導体電極（多孔質膜）の形成〕前記金属酸化物半導体（酸化チタンなど）の微粒子（粒子サイズ〔平均粒径〕は $1 \sim 1000 \text{ nm}$ 程度、好ましくは $1 \sim 100 \text{ nm}$ ）を分散させた分散液を調製する。分散液の溶媒は水、有機溶媒、または両者の混合溶媒など前記微粒子を分散できるものなら特に限定しない。また、分散液中には必要に応じて界面活性剤、粘度調節剤を加えてもよい。次に、前記分散液を透明電極付きガラス基板上に塗布、乾燥する。塗布法としてはバーコーター法、

印刷法などを用いることができる。これを空気中あるいは不活性ガス、窒素中で加熱、焼成して金属酸化物半導体膜（多孔質膜）を形成する。焼成温度は $300 \sim 800^\circ\text{C}$ が適している。焼成温度が上記より低いと金属酸化物半導体の微粒子間の固着、基板への付着力が弱くなり十分な強度がでなくなる。焼成温度が高すぎると微粒子間の固着が進み、多孔質膜の表面積が小さくなる。膜厚は $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは $1 \sim 50 \mu\text{m}$ が適している。これより薄いと表面に吸着させる色素の量が少なくなり、光の吸収が少なくなる。これより厚いと膜の電気抵抗が大きくなり出来上がった太陽電池の性能が悪化する。

【0014】〔増感色素〕本発明における増感色素とは、可視光領域および／または赤外光領域に吸収を持つ色素であればよい。以下に本発明の増感色素として好適なものにつき説明する。増感色素としては金属錯体や有機色素を用いることができる。金属錯体としては銅フタロシアニン、チタニルフタロシアニン等の金属フタロシアニン、クロロフィルまたはその誘導体、ヘミン、特開平1-220380号公報や特表平5-504023号公報に記載のルテニウム、オスミウム、鉄及び亜鉛の錯体（例えばシス-ジシアネート-ビス（2, 2'-ビピリジル-4, 4'-ジカルボキシレート）ルテニウム（II））があげられる。有機色素としては、メタルフリーフタロシアニン、シアニン系色素、メタロシアニン系色素、キサンテン系色素、トリフェニルメタン系色素等を用いることができる。

【0015】増感色素は前記金属酸化物半導体の多孔質膜の表面に付着（化学吸着、物理吸着など、または堆積などどのような形態の付着でもよい。）させればよい。付着方法は例えば色素を含む溶液中に前記多孔質膜を浸漬するなどの方法を用いることができる。この際、溶液を加熱し還流させるなどして増感色素の付着を促進することができる。

【0016】〔電解質溶液〕 $\text{I}^-/\text{I}_2$ 系、 $\text{Br}^-/\text{Br}_2$ 系、キノノン／ヒドロキノン系などのレドックス電解質をアセトニトリル、炭酸プロピレン、エチレンカーボネートなどの電気化学的に不活性な溶媒（およびこれらの混合溶媒）に溶かしたものが使用できる。具体的には、例えば、 $\text{I}^-/\text{I}_2$ 系の電解質はヨウ素のアンモニウム塩あるいはヨウ化リチウムとヨウ素を混合したものを用いて得ることができる。

【0017】〔スペーサー〕電解質層の厚さを均一に保つため電解質層中にスペーサーを設置する。スペーサーは製造時の電解質層の厚さを均一に保つためだけでなく、太陽電池に対する外力や自己膨張などによる変形に対しても電解質層の厚さを均一に保つ作用を持つ。このスペーサーの素材としては非導電性で電解質に対し不活性（非反応性、不溶性）でかつある程度の強度のあるものである。具体的には、下記のものが好適に使用でき

10

20

30

40

50

る。

・球状シリカ。白色、黒色などを用いることができる。  
入射光を有効に使うためには白色のほうが好ましい。

・棒状のグラスファイバー、たとえば無アルカリガラス  
を紡糸して、純水で洗浄したファイバー。

・球状プラスチックビーズ、たとえばポリスチレン系、  
メラミン樹脂系、尿素樹脂系、ベンゾグアナミン樹脂系  
など。

・その他の材質としてはアルミナ、チタニアなど酸化物  
系無機材料、上記以外の樹脂系材料などを用いることも  
できる。電解質溶液に溶けず、相互作用を及ぼさないもの、導電性のないものがよい。

【0018】スパーサーの形状としてはどのようなもの  
でもよいが、光半導体電極と対向電極の間で電解質がそ  
の機能を果たすような形状である必要がある。また、電  
解質の層厚を保つ強度があり、電解質層中を電荷が自由  
に移動できる状態を保つことができるものがよい。この  
ような観点から小さな球状あるいは棒状のスパーサーは  
好適な形状である。これらの大きさは球の直径あるいは  
棒の断面の直径が、通常  $1\mu\text{m}\sim 1000\mu\text{m}$  程度、さ  
らには  $5\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$  程度が好ましい。これより小  
さいと酸化チタン膜と対向電極の接触を招き、十分な発  
電性能を得られない。また、これより大きいと電解質溶  
液部分の抵抗が大きくなり、十分な発電性能が得られな  
い。使用する電解質溶液の量が多くなるなどの問題が生  
じる。

【0019】スパーサーの配置方法としては半導体電極  
側、あるいは下記対向電極側にスパーサーを事前に付着  
させておき、これを用いて通常の電極と同じようにして  
電池を組み立てていけばよい。付着方法としては、イソ  
プロパノール (IPA) とフロンの混合溶媒などにスパー  
サー材を分散して湿式噴霧する。またはそのまま乾式  
噴霧するなどの方法がある。スパーサー材を上記のよう  
に散布した後、両電極を貼り合わせる。製造が非常に簡  
便であるなどの利点があり、製造後の太陽電池セルの両  
電極間の接触が起こりにくいので製造歩留まりが上がる。  
セルの耐衝撃性も向上する、自己の熱膨張・収縮によ  
る変形に強いなどの利点もある。

【0020】〔対向電極〕シリコン太陽電池、液晶パネ  
ル等に用いられる対向電極と同じものを用いればよい。  
すなわち、前記「透明電極」と同じもの、前記「透明電  
極」に白金を少量付着させたもの、白金などの金属薄  
膜、炭素などの導電性膜などが使用できる。以上で、本  
発明の色素増感型太陽電池およびその製造方法について  
の説明をした。これにより電池から電流を有効に系外取  
り出し変換効率を改善できる。また、効率よく耐久性の  
高い太陽電池が製造することができる。

#### 【0021】

【実施例】次に、本発明を実施例により具体的に説明す  
るが、これらの実施例になんら制限されるものではな

い。

#### 〔実施例1〕

##### 1. チタニア基板の作製

日本エアロゾル製超微粒子チタニア (P-25) 1 重量  
部を界面活性剤 (和光純薬 Triton X-100) を 0、  
5 wt % 含む水 20 重量部に分散させた。この分散液を  
フッ素をドープした酸化スズ透明電極付きガラス基板  
( $50\times 50\text{mm}$ ) にバーコーターで塗布し、 $100^\circ\text{C}$   
で 1 時間乾燥させた後  $450^\circ\text{C}$  で 1 時間焼成した。これ  
に上記と同じ塗布、乾燥、焼成をもう一度繰り返し厚さ  
 $10\mu\text{m}$  の多孔質の基板をとした。さらに、この基板を  
濃度 1 wt % の四塩化チタン水溶液に一晩浸漬し、その  
後水洗して  $100^\circ\text{C}$  で 1 時間乾燥させた後  $450^\circ\text{C}$  で 1  
時間焼成し、多孔質チタニア基板を作製した。

##### 【0022】2. 増感色素の付着

増感色素 (シス-ジシアネート-ビス (2, 2'-ビ  
リジルー 4, 4'-ジカルボキシレート) ルテニウム  
(II)) を 0.3 mmol 含むエタノール溶液に上記  
チタニア基板を浸漬し、溶液の沸点まで加熱して 2 時間  
還流条件で色素を付着させ増感色素付きチタニア基板を  
得た。

##### 【0023】3. 太陽電池の作製

上記表面被覆処理した色素付きチタニア基板を一方の電  
極とし、対向電極としてドープした酸化スズ透明電極付  
きガラス基板に白金をスパッタによりコートしたものを  
用いた。対向電極上に宇部日東化成製ハイプレシリカス  
パーサー (直径  $10.3\mu\text{m}$  の球状) を乾式噴霧して付  
着させた。その後、両基板を重ね合わせ、注入口 2 箇所  
を残し、周りをエポキシ系の接着剤でシールした。注入  
口より電解質を大気圧下で注入し、注入後注入口をエポ  
キシ系の接着剤で封止した。この後電極にリード線を取  
り付けて太陽電池を作製した。なお、前記の電解液は体  
積比が 1 : 4 であるメトキシプロピオニトリル/エチレ  
ンカーボネートの混合溶媒にヨウ化テトラプロビルアン  
モニウムとヨウ素とをそれぞれの濃度が  $0.46\text{mol/L}$ 、 $0.06\text{mol/L}$  となるように溶解したものを  
用いた。

##### 【0024】4. 太陽電池セルの発電性能および寿命試 験

キセノンランプを光源とし UV カットフィルターと AM  
1.5 フィルターを通して  $500\text{W}/\text{m}^2$  の強度の疑似  
太陽光を上記太陽電池セルに当てることで発電性能の測  
定を行った。また、寿命評価としてセルを屋外に一週間  
放置 (電極は開放状態) した後の発電性能を測定し、放  
置前の性能と比較することにより寿命試験を行った。

##### 【0025】5. 発電性能および寿命の評価結果

初期の開回路状態の電圧 (VOC) は  $0.66\text{V}$  であ  
り、短絡電流 (ISC) は  $7.0\text{mA}/\text{cm}^2$  であり、  
曲線因子 (FF) は  $0.63$  であり、変換効率は  $5.8$   
% であって太陽電池として有用であることがわかった。

このセルを屋外に放置し、一週間後に同様の測定を行ったが、VOC、ISC、FFとも変化せず、変換効率は5.8%のままであった。

【0026】〔実施例2〕実施例1の3. 太陽電池の作製において対向電極上に宇部日東化成製ハイレシリカスパーサー（直径10.3 $\mu$ mの球状）を乾式噴霧して付着させた代わりに、日本電気硝子製マイクロロッドタイプスパーサー（直径20 $\mu$ mの棒状）を乾式噴霧して付着させた以外は実施例1と同様にして太陽電池を作製し、性能試験等を実施した。

【0027】発電性能および寿命の評価結果

初期の開回路状態の電圧（VOC）は0.66Vであり、短絡電流（ISC）は6.8mA/cm<sup>2</sup>であり、曲線因子（FF）は0.63であり、変換効率は5.7%であって太陽電池として有用であることがわかった。このセルを屋外に放置し、一週間後に同様の測定を行ったがVOC、ISC、FFとも変化せず、変換効率も5.7%のままであった。

【0028】〔比較例1〕実施例1の3. 太陽電池の作製において対向電極上に宇部日東化成製ハイレシリカスパーサー（直径10.3 $\mu$ mの球状）を乾式噴霧して付着させた代わりに、噴霧前の対向電極を用いて電極間の4辺の端部に幅約3mm、厚さ20 $\mu$ mのテフロンシートをはさみ（電極の周囲に配置：〔図3〕参照）、注入口2箇所を残し、周りをエポキシ系の接着剤でシールした。電解質の注入以降の操作は実施例1と同様にして太陽電池を作製し、性能試験等を実施した。

【0029】発電性能および寿命の評価結果

この太陽電池の初期性能を評価したところ、開回路状態の電圧（VOC）は0.66Vであり、短絡電流（ISC）は6.9mA/cm<sup>2</sup>であり、曲線因子（FF）は0.63であり、変換効率は5.7%であった。このセ

ルを屋外に放置し、一週間後に同様の測定を行ったところ、VOCは0.68V、ISCは2.0mA/cm<sup>2</sup>、FFは0.55となり、変換効率は1.5%に低下した。また、この太陽電池のシールの一部からは電解液の漏洩が認められた。

【0030】〔実施例3〕電池作製の再現性（製造歩留まり）を確認するため、実施例1の作製方法で電池を10個作製し、初期性能を評価した。10個の電池の開回路状態の電圧（VOC）は0.66~0.67Vの間にあり、短絡電流（ISC）は7.0~6.7mA/cm<sup>2</sup>の間にあり、曲線因子（FF）は0.62~0.65の間であった。電池作製の再現性は十分ある（製造歩留まりは良好である）といえた。

【0031】〔比較例2〕比較例1の作製方法で電池を10個作製し、初期性能を評価した。10個のうち4個は開回路状態の電圧（VOC）は0.66~0.67Vの間にあり、かつ、短絡電流（ISC）は7.0~6.7mA/cm<sup>2</sup>の間にあり、かつ、曲線因子（FF）も0.62~0.65の間であったが、残りの6個はどれも短絡電流（ISC）が4mA/cm<sup>2</sup>以下であり、十分な初期性能ではなかった。電池作製の再現性は十分とはいえなかった。

【0032】

【発明の効果】本発明における色素増感型太陽電池は変換効率等が優れており、長期間安定した性能が持続できる有効な色素増感型太陽電池を提供できることを示している。また、作製時の性能のばらつきが少なく、工業的製造に適している。

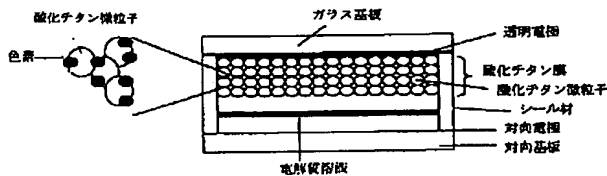
【図面の簡単な説明】

【図1】 グレッツェル型太陽電池の構成の概念図

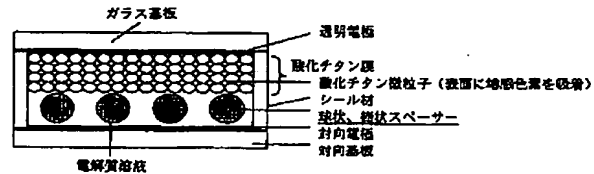
【図2】 本発明の色素増感型太陽電池の構成の概念図

【図3】 電極上へのテフロンシートの配置図

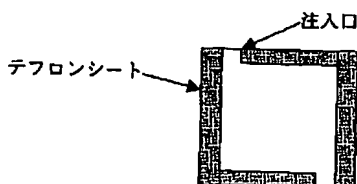
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5F051 AA14

5H032 AA06 AS06 AS10 AS19 CC06

CC17 EE01 EE02 EE04 EE07

EE16 HH04